

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/08, 18/12, 18/32, 18/66, 18/72, C09D 175/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/46265 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. August 2000 (10.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00779 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Februar 2000 (01.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 04 170.9 3. Februar 1999 (03.02.99) DE 199 04 624.7 5. Februar 1999 (05.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13, D-48282 Emsdetten (DE). HARTUNG, Michael [DE/DE]; Zu den 3 Linden 1a, D-59590 Geseke (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878 Ratingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: <u>POLYURETHANE AND ITS USE IN AQUEOUS PAINTING PLASTIC</u>		
(54) Bezeichnung: POLYURETHAN UND SEINE VERWENDUNG IN DER WÄSSRIGEN KUNSTSTOFFLACKIERUNG		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a polyurethane with a number average molecular weight Mn of 3,000 to 50,000 and an acid number of 10 to 35. Said polyurethane is produced by reacting (a1) at least one polyesterpolyol with a number average molecular weight Mn of 1,000 to 4,000, preferably 1,200 to 3,000, an acid number of 0 to 15, preferably 0 to 10, and an OH number of 35 to 150, preferably 50 to 120, on the basis of acyclic aliphatic and cycloaliphatic dicarbonic acids, (a2) a mixture of at least one diol and one triol, (a3) at least one compound having at least two functional groups (a31) that are reactive with isocyanate and at least one functional group (a32) that is capable of forming anions, and (a4) a mixture of at least one acyclic aliphatic and at least one cycloaliphatic diisocyanate. The result of said reaction is a prepolymer that contains isocyanate groups. The prepolymer is subjected to a chain extension reaction with a multifunctional amine or amine alcohol and is optionally neutralized. The invention also relates to the use of said polyurethane for producing polyurethane dispersions and coating substances for painting plastic.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Polyurethan eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 3.000 bis 50.000 und einer Säurezahl von 10 bis 35 gefunden, welches herstellbar ist, indem man (a1) mindestens ein Polyesterpolyol eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn von 1.000 bis 4.000, vorzugsweise 1.200 bis 3.000, einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 10, und einer OH-Zahl von 35 bis 150, vorzugsweise 50 bis 120, auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren; (a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und einem Triol; (a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umsetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert; sowie die Verwendung des Polyurethans zur Herstellung von Polyurethandispersionen und Beschichtungsstoffen für die Kunststofflackierung.</p>		

Polyurethan und seine Verwendung in der wäßrigen Kunststofflackierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Polyurethan und eine neue Polyurethandispersion und deren Verwendung in der wäßrigen Kunststofflackierung.

5 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung einen neuen wäßrigen Beschichtungsstoff, welcher das neue Polyurethan und die neue Polyurethandispersion enthält. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf Kunststoffen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung neue Lackierungen, inklusive

10 Mehrschichtlackierungen, für Kunststoffe sowie Kunststoffteile, welche diese neuen Lackierungen aufweisen.

Polyurethane, ihre wäßrigen Dispersionen, wäßrige Beschichtungsstoffe auf Basis von Polyurethanen, die Verwendung dieser wäßrigen Beschichtungsstoffe als

15 Wasserbasislacke für die Herstellung von Mehrschichtlackierungen, beispielsweise nach dem Naß-in-naß-Verfahren, sowie die entsprechenden Lackierungen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43

20 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747 oder EP-A-0 401 565 bekannt.

25

Diese bekannten wässrigen Beschichtungsstoffe und Verfahren sind in der Automobilserienlackierung hervorragend für die Lackierung von mit Elektrotauchlacken und Füllern oder Grundierungen vorbeschichteten Metallteilen nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet. Bei diesem Verfahren wird

30 bekanntermaßen der Wasserbasislack nach seiner Applikation nicht ausgehärtet,

sondern lediglich zwischengetrocknet. Der in organischen Lösemitteln gelöste Klarlack wird auf die Wasserbasislacksschicht aufgetragen, wonach die beiden Schichten gemeinsam eingebrannt werden.

- 5 Wäßrige Beschichtungsstoffe für die Kunststofflackierung sind ebenfalls bekannt. Sie machen von den Polyurethandispersionen der bekannten Wasserbasislacken, welche u. a. in den vorstehend genannten Patentschriften beschrieben werden, Gebrauch. Die betreffenden Kunststofflackierungen zeigen jedoch beträchtliche Schwächen in der Feuchtbeständigkeit. Dies wird besonders anhand des
- 10 Schweißwassertests und bei der Dampfstrahlprüfung offenbar. Dies macht sich besonders nachteilig bei den modernen Automobilkarosserien bemerkbar, worin lackierte Kunststoffteile und Metallteile aneinander stoßen, da hier der Unterschied in der Haftung besonders kraß zutage tritt.
- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Polyurethan bzw. eine neue Polyurethandispersion bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe ermöglicht, welche für die wäßrige Kunststofflackierung verwendet werden können und ein- oder mehrschichtige Kunststofflackierungen mit hervorragenden optischen
- 20 Eigenschaften und hervorragender Haftfestigkeit auch nach Schweißwasserbelastung liefern. Darüber hinaus sollen sich die neuen wäßrigen Beschichtungsstoffe auch nach dem Naß-in-naß-Verfahren problemlos applizieren lassen.

Demgemäß wurde das neue Polyurethan eines zahlenmittleren Molekulargewichts

25 Mn von 3.000 bis 50.000 und einer Säurezahl von 10 bis 35 gefunden, welches herstellbar ist, indem man

- (a1) mindestens ein Polyesterpolyol eines zahlenmittleren Molekulargewichts Mn
- von 1.000 bis 4.000, vorzugsweise 1.200 bis 3.000, einer Säurezahl von 0 bis
- 30 15, vorzugsweise 0 bis 10, und einer OH-Zahl von 35 bis 150, vorzugsweise

50 bis 120, auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,

(a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und einem Triol,

5

(a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und

10 (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

mit den Maßgaben, daß

15 (i) in dem Gemisch (a2) die Diole und die Triole im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 13 : 1, vorzugsweise 2,5 : 1 bis 8 : 1, vorliegen,

(ii) das molare Verhältnis der Polyesterpolyole (a1) zu dem Gemisch (a2) bei 4,5 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 3,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt und

20

(iii) in dem Gemisch (a4) die acyclischen aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate im molaren Verhältnis von 1 : 0,16 bis 1 : 6, vorzugsweise 1 : 0,5 bis 1 : 5,5, vorliegen;

25 zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umgesetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

Im folgenden wird das neue Polyurethan der Klarheit halber als „erfindungsgemäßes
30 Polyurethan“ bezeichnet.

Außerdem wurde die neue Polyurethandispersion gefunden, welcher mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan (A) in einem wäßrigen Medium (B) dispergiert enthält.

5

Im folgenden wird die neue Polyurethandispersion der Klarheit halber als „erfindungsgemäße Polyurethandispersion“ bezeichnet.

Des weiteren wurden die neuen wäßrigen Beschichtungsstoffe gefunden, welche
10 mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan (A) oder eine erfindungsgemäße Polyurethandispersion (A/B) enthalten.

Im folgenden werden die neuen wäßrigen Beschichtungsstoffe der Klarheit halber als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe“ bezeichnet.

15

Des weiteren wurde ein neues Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung durch

(I) Applikation einer Zweikomponenten-Hydrogrundierung und deren
20 Aushärtung, wodurch eine Grundierung resultiert,

(II) Applikation eines wäßrigen Beschichtungsstoffs auf der Grundierung,

(III) Naß-in-naß-Applikation eines Zweikomponenten-Klarlacks und
25

(IV) Aushärten der resultierenden Basislack-/Klarlackschicht

gefunden, bei dem man einen wäßrigen Beschichtungsstoff verwendet, welcher

30 (A) mindestens ein Polyurethan enthält, das herstellbar ist, indem man

- (a1) ein Polyesterpolyol auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,
- 5 (a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und mindestens einem Triol,
- (a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und
- 10 (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umsetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

15

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

20

Darüber hinaus wurden die neuen Kunststofflackierungen gefunden, welche mittels der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und/oder mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar sind.

25

Im folgenden werden die neuen Kunststofflackierungen der Klarheit halber als „erfindungsgemäße Kunststofflackierungen“ bezeichnet.

Nicht zuletzt wurden die neuen Kunststoffteile gefunden, welche die erfindungsgemäßen Kunststofflackierungen aufweisen und im folgenden als „erfindungsgemäße Kunststoffteile“ bezeichnet werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Polyurethan weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 3.000 bis 50.000 und eine Säurezahl von 10 bis 35 auf. Es ist herstellbar, in dem man die nachstehend beschriebenen erfindungsgemäß geeigneten Komponenten in der nachstehend beschriebenen Weise miteinander umsetzt.
- 10 Die erste wesentliche Komponente für die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans ist mindestens ein Polyesterpolyol (a1) eines zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von 1.000 bis 4.000, vorzugsweise 1.200 bis 3.000, einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 10, und einer OH-Zahl von 35 bis 150, vorzugsweise 50 bis 120, auf der Basis acyclischer aliphatischer und
- 15 cycloaliphatischer Dicarbonsäuren.

Beispiele für geeignete erfindungsgemäß zu verwendende acyclische aliphatische Dicarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,

20 Undecandicarbonsäure oder Dodecandicarbonsäure, von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure und/oder Sebacinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete erfindungsgemäß zu verwendende cycloaliphatische

25 Dicarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecan-Dicarbonsäure. Die cycloaliphatischen Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form

30 sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Dicarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4
5 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Dicarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Zur Herstellung des Polyesterpolyols (a1) werden die vorstehend genannten Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen, insbesondere Diolen, umgesetzt. Beispiele
10 geeigneter Diole und Triole sind die nachstehend beschriebenen.

Die Herstellung des Polyesterpolyols (a1) erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung, wie dies beispielsweise in der DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 50 bis 65, beschrieben ist. Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen
15 zwischen 180 und 280°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder para-Toluolsulfonsäure.

Üblicherweise wird die Herstellung des Polyesterpolyols (a1) in Gegenwart geringer
20 Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

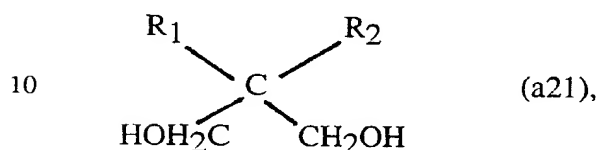
25 Die zweite wesentliche Komponente zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans ist ein Gemisch (a2) aus mindestens einem Diol und mindestens einem Triol.

Geeignete Diole (a2) sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder
30 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-

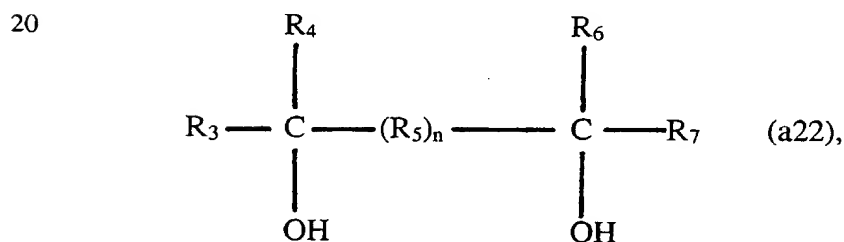
Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole.

5

Weitere Beispiele geeigneter Diole (a2) sind Diole der Formel (a21) oder (a 22)



15 in der R_1 und R_2 jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R_1 und/oder R_2 nicht Methyl sein darf;



25

in der R_3 , R_4 , R_6 und R_7 jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R_5 einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen

Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole (a21) sind alle Propandiole der Formel (a21) geeignet, bei denen entweder
5 R₁ oder R₂ oder R₁ und R₂ nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise
2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3,
2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3,
2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3,
1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Di-
10 propylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

Als Diole (a22) (Formel (a22)) können beispielsweise 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5,
2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethyl-
pentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und
15 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole (a2) sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

20 Die dritte wesentliche Komponente zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans ist mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist.

25 Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen (a31) sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen Hydroxylgruppen vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden. Funktionelle Gruppen (a32), die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, von denen die
30 Carboxylgruppen vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Vorzugsweise werden Alkansäuren mit zwei Substituenten am alpha-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Beispiele geeigneter Verbindungen (a3) sind Dimethylolpropionsäure, Dimethylolpropansulfonsäure oder Dimethylolpropanphosphonsäure, insbesondere Dimethylolpropionsäure. Im allgemeinen werden Verbindungen (a3) in einer Menge verwendet, welche die Polyurethane, im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich sind, nach der Neutralisation mit den nachstehend beschriebenen Aminen oder Aminoalkoholen wasserdispergierbar machen. Vorteilhafterweise werden die Verbindungen (a3) in einer Menge verwendet, daß im unneutralisierten Präpolymer eine Säurezahl von 10 bis 35 mg KOH/g resultiert.

Die vierte wesentliche Komponente für die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans ist ein Gemisch (a4) aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „cycloaliphatisches Diisocyanat“ ein Diisocyanat, worin mindestens eine Isocyanatgruppe an einen cycloaliphatischen Rest gebunden ist.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender cycloaliphatischer Diisocyanate (a4) sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan,

1,4- Diisocyanatocyclohexan Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, insbesondere Isophorondiisocyanat.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender acyclischer aliphatischer Diisocyanate sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobutyl)cyclohexan. Letztere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aufgrund ihrer beiden ausschließlich an Alkylgruppen gebundenen Isocyanatgruppen trotz ihrer cyclischen Gruppen zu den acyclischen aliphatischen Diisocyanaten zu zählen. Von diesen ist Hexamethylendiisocyanat erfindungsgemäß vorteilhaft und wird deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Erfindungsgemäß werden die vorstehend beschriebenen wesentlichen Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) mit den Maßgaben miteinander umgesetzt, daß

(i) in dem Gemisch (a2) die Diole und die Triole im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 13 : 1, vorzugsweise 2,5 : 1 bis 8 : 1, vorliegen,

25

(ii) das molare Verhältnis der Polyesterpolyole (a1) zu dem Gemisch (a2) bei 4,5 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 3,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt und

(iii) in dem Gemisch (a4) die acyclischen aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate im molaren Verhältnis von 1 : 0,16 bis 1 : 6, insbesondere 1 : 0,5 bis 1 : 5,5, vorliegen.

- 5 Hierbei werden die vorstehend beschriebenen wesentlichen Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) in einem Verhältnis miteinander umgesetzt, daß erfindungsgemäß ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer entsteht.

Die Umsetzung der Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) erfolgt dabei nach den gut
10 bekannten Verfahren der organischen Chemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. Y. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983). Beispiele für die Herstellung der Präpolymeren sind in der DE-A-26 24 442 und der DE-A-32 10 051 beschrieben.

- 15 Die Umsetzung der Komponenten erfolgt gegebenenfalls in Ethoxyethylpropionat (EEP) als Lösemittel. Die Menge an EEP kann dabei in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymerlösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper,
20 eingesetzt. So kann die Umsetzung beispielsweise ganz besonders bevorzugt bei einem Lösemittelgehalt von 10 - 15 Gew.-% EEP, bezogen auf den Festkörper, durchgeführt werden.

Die Umsetzung der Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) kann gegebenenfalls in
25 Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen, erfolgen.

Zur Herstellung der Präpolymeren werden die Mengen der Komponenten so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen zwischen 2,0 : 1,0 und >
30 1,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 : 1 und 1,1 : 1, liegt.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-% NCO.

Die Isocyanatgruppen des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel oder Kettenverlängerungsmittel umgesetzt. Das Modifizierungsmittel wird dabei vorzugsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß es zu Kettenverlängerungen und damit zu Molekulargewichtserhöhungen kommt. Als Modifizierungsmittel werden erfindungsgemäß organische Verbindungen, die sekundäre und/oder primäre Aminogruppen sowie gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthalten, insbesondere di-, tri- und/oder höherfunktionelle Polyamine und/oder Aminoalkohole, eingesetzt. Beispiele geeigneter Polyamine sind Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin oder Diethylentriamin. Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin, Propanolamin, Diethanolamin oder Dipropanolamin. Die Polyamine und/oder Aminoalkohole können auch der Neutralisation der in das Präpolymer eingebauten Carbon-, Sulfon- und/oder Phosphonsäuregruppen dienen.

Das resultierende erfindungsgemäße Polyurethan wird gegebenenfalls noch neutralisiert, sofern dies noch nicht mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Amine und/oder Aminoalkohole erfolgt ist. Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin oder Triphenylamin und/oder Aminoalkohole wie Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyl-diethanolamin oder Triethanolamin. Die Neutralisation kann in organischer

Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

In erfindungsgemäße Verfahrensweise wird das erfindungsgemäße Polyurethan in
5 einem wäßrigen Medium (B) dispergiert.

Das wäßrige Medium (B) enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen organischer Lösemittel wie Ethoxyethylpropionat, Butylglykol und/oder Methylethylketon, die vorstehend
10 beschriebenen Neutralisationsmittel, die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und/oder Lackadditive (D) und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den
15 wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt.

Bei dem wäßrigen Medium (B) kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

Die erfindungsgemäße Polyurethandispersion (A/B) kann zahlreichen
20 Verwendungszwecken zugeführt werden. Insbesondere eignet sie sich zur Verwendung in der Kunststofflackierung, insbesondere in Form des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Vorteilhafterweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff
25 um einen Basislack.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält farb- und/oder effektgebende Pigmente (C) in üblichen und bekannten Mengen. Die Pigmente können aus
30 anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt-

und/oder farbgebend sein. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsstoffe und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

5

Als Effektpigmente (C) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für
10 geeignete anorganische farbgebende Pigmente (C) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogenrün.

Desweiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff organische und
15 anorganische Füllstoffe (C) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl.

20

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält des weiteren Lackadditive (D) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen.

Beispiele geeigneter Lackadditive (D) sind UV-Absorber; Radikalfänger;
25 Katalysatoren für die Vernetzung, insbesondere metallorganische Verbindungen, vorzugsweise Zinn und/oder wismutorganische Verbindungen oder tertiäre Amine; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Entschäumer; Haftvermittler; Verlaufmittel oder filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate.

Insbesondere kann als Lackadditiv (D) mindestens ein rheologiesteuernendes Additiv verwendet werden. Beispiele geeigneter rheologiesteuernender Additive (D) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in
5 der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid,
10 Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Bevorzugt werden als rheologiesteuernende Additive (D) Polyurethane und/oder Schichtsilikate eingesetzt.

15 Sofern der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff als Zweikomponentensystem angewandt wird, wird ihm vor der Applikation ein übliches und bekanntes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel zugesetzt.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel dieser Art sind insbesondere sogenannte
20 Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und – sofern das manuelle Vermischen der Bestandteile des Beschichtungsstoffs vorgesehen ist – insbesondere 500 bis 2000 mPas (bei 23°C)
25 eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete
30 Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat,

Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Polyurethans genannten Isocyanate und/oder isocyanatgruppenhaltige Präpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung

von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

- 5 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff wird, sofern dies notwendig ist, mit deionisiertem Wasser auf die für die Applikation notwendige Viskosität eingestellt. Für seine Applikation können die üblichen und bekannten Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff, Glas oder Papier, insbesondere aber
10 Kunststoff, angewandt werden.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist insbesondere hervorragend für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Beschichtung von Kunststoffen mit einer Mehrschichtlackierung.

- Es geht im Verfahrensschritt (I) aus von der Applikation einer Zweikomponenten-Hydrogrundierung und deren Aushärtung, wodurch eine Grundierung resultiert. Als
20 Hydrogrundierungen kommen hierbei die üblichen und bekannten am Markt erhältlichen Grundierungen für Kunststoffe in Betracht.

- Im Verfahrensschritt (II) erfolgt die Applikation eines wäßrigen Beschichtungsstoffs auf der Grundierung. Erfindungsgemäß wird hierbei ein wäßriger Beschichtungsstoff
25 verwendet, welcher

(A) mindestens ein Polyurethan enthält, das herstellbar ist, indem man

- (a1) ein Polyesterpolyol auf der Basis acyclischer aliphatischer und
30 cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,

- (a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und mindestens einem Triol,
- (a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und
- (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat

10

zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umgesetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin und/oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

- 15 Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es von Vorteil, wenn das Polyurethan (A) in einem wäßrigen Medium (B) dispergiert vorliegt.

Beispiele für Polyurethane (A) und Polyurethandispersionen (A/B), welche für das erfindungsgemäße Verfahren hervorragend geeignet sind, sind die vorstehend im

20 Detail beschriebenen erfindungsgemäßen Polyurethane und Polyurethandispersionen.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise wird der applizierte Beschichtungsstoff lediglich zwischengetrocknet, indes nicht vollständig ausgehärtet.

- 25 Im Verfahrensschritt (III) erfolgt die Naß-in-naß-Applikation eines Zweikomponenten-Klarlacks auf die im Verfahrensschritt (II) aufgebraute Basislackschicht. Hierbei können die von der Autoreparaturlackierung her bekannten Klarlacke angewandt werden, welche Bindemittel mit isocyanatreaktiven Gruppen und die vorstehend beschriebenen Polyisocyanate als Vernetzungsmittel in
- 30 organischen Lösemitteln gelöst oder dispergiert enthalten.

Erfindungsgemäß erfolgt im Verfahrensschritt (IV) das Aushärten der resultierenden Basislack-/Klarlacksschicht, wodurch die erfindungsgemäßen mehrschichtige Kunststofflackierungen resultiert.

5

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und/oder mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs hergestellte Kunststofflackierung ist hervorragend für die Beschichtung aller üblichen und bekannten grundierten oder nicht grundierten Kunststoffen geeignet.

10

Beispiele solcher Kunststoffe sind ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM oder UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1). Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch für die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

15

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen werden diese vorteilhafterweise vor der Beschichtung in üblicher und bekannter Weise einer Vorbehandlung, etwa durch ein Plasma oder durch Beflammen, unterzogen.

20

Die erfindungsgemäßen Kunststofflackierungen weisen eine hervorragende Haftung zwischen den Schichten und auf der Kunststoffoberfläche auch in einem ausgesprochen feuchten und heißen Klima auf. Der optische Eindruck ist hervorragend.

25

Beispiele und Vergleichsversuche

30

Herstellbeispiel 1

Der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 1

- 5 3638 Gewichtsteile eines Polyesterpolyols eines zahlenmittlere Molekulargewichts Mn von 1819 und einer Säurezahl von 3,5 (hergestellt aus 7,094 mol Adipinsäure, 7,094 mol Hexahydrophthalsäureanhydrid und 15,962 mol Hexandiol), 1559 Gewichtsteile Methylethylketon, 80,4 Gewichtsteile Trimethylolpropan, 88,4 Gewichtsteile Neopentylglykol 504 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat und 666
10 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 65 °C erhitzt. Die Reaktion wurde bis zu einem NCO-Gehalt von 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Festharz, geführt. Hiernach wurden 121,7 Gewichtsteile Diethanolamin hinzugegeben, und es wurde bei 65 °C gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das
15 resultierende Polyurethan wies eine Säurezahl von 21 auf.

Anschließend wurden langsam 123,2 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und 1054 Gewichtsteile Butylglykol unter Rühren zugegeben, wonach 11.185 Gewichtsteile deionisiertes Wasser in das Gemisch langsam eingerührt wurden. Unter Vakuum
20 wurde das Methylethylketon abdestilliert.

Es resultierte eine feinteilige Dispersion, deren pH-Wert mit Dimethylethanolamin auf 7,4 und deren nicht flüchtige Anteile mit deionisiertem Wasser auf 27 Prozent eingestellt wurde.

25

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 2

3562 Gewichtsteile eines Polyesterpolyols eines zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von 1819 und einer Säurezahl von 3,5 (hergestellt aus 1 mol einer Dimerfettsäure eines Dimergehalts von mindestens 98 Gew.-%, eines Trimergehalts von höchstens 2 Gew.-% und eines Monomergehalts im Spurenbereich, 1 Mol Isophthalsäure und
5 2,626 mol Hexandiol), 2751 Gewichtsteile Methylethylketon, 287 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure, 44 Gewichtsteile Neopentylglykol und 1332 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wurde bis zu einem NCO-Gehalt von 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Festharz, fortgeführt. Danach wurden
10 184 Gewichtsteile Trimethylolpropan hinzugegeben, und es wurde bei 80 °C gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das resultierende Polyurethan wies eine Säurezahl von 24 auf.

Anschließend wurden langsam 166 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und 1044
15 Gewichtsteile Butylglykol unter Rühren hinzugegeben, wo nach 11.574 Gewichtsteile deionisiertes Wasser langsam eingerührt wurden. Unter Vakuum wurde das Methylethylketon abdestilliert.

Herstellbeispiel 3

20

Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 3

Für die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 3 wurde das auf Seite 9 des europäischen Patents EP-B-0 521 928 beschriebene Beispiel 1.1
25 „Bindemitteldispersion A“ wiederholt. Die hierbei resultierende koagulatfreie Dispersion mit einem pH-Wert von 8,1 wurde mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 27 Prozent eingestellt.

Es resultierte eine feinteilige Dispersion, deren pH-Wert mit Dimethylethanolamin auf 7,4 und deren nicht flüchtige Anteile mit deionisiertem Wasser auf 27 Prozent eingestellt wird.

5 **Beispiel 1**

Herstellung eines erfindungsgemäßen weißen Uni-Wasserbasislacks 1

42 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 1 gemäß
10 Herstellbeispiel 1 wurden mit 9 Gewichtsteilen Butylglykol, 3,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen anionischen Dispergierhilfsmittels, 0,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Entschäumers, 7 Gewichtsteile eines handelsüblichen anorganischen Verdickers (Schichtsilikat; Laponite® der Firma Laporte) und 31 Gewichtsteilen Titandioxid in einem Dissolver während 15 min vermischt. Die resultierende
15 Mischung wurde in einer Perlmühle so lange dispergiert, bis eine Kornfeinheit von 15 µm erreicht wurde.

Anschließend wurde der pH-Wert des Uni-Wasserbasislacks mit Dimethylethanolamin auf 8,0 eingestellt. Zur Applikation wurde der Uni-
20 Wasserbasislack deionisierten Wasser auf eine Viskosität von 25 s im DIN 4-Becher eingestellt.

Beispiel 2

25 **Die Herstellung des erfindungsgemäßen grünen Uni-Wasserbasislacks 2**

50 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion 1 gemäß dem Herstellbeispiel 1 wurden mit neun Gewichtsteilen Butylglykol, 2,8 Gewichtsteilen des handelsüblichen anionisch Dispergierhilfsmittel mit, 0,5 Gewichtsteilen des
30 handelsüblichen Entschäumers, 7 Gewichtsteilen des handelsüblichen anorganische

Verdickers, acht Gewichtsteilen Titandioxid 04 Gewichtsteilen eines handelsüblichen organischen Grünpigments in einem Dissolver während 15 min vermischt. Anschließend wurde die Mischung in einer Perlmühle solange dispergiert, bis eine Kornfeinheit von 15 µm resultierte.

5

Anschließend wurde der pH-Wert des Uni-Wasserbasislacks mit Dimethylethanolamin auf 8,0 eingestellt. Zur Applikation wurde seine Viskosität mit deionisiertem Wasser auf 25 s im DIN 4-Becher eingestellt.

10 **Vergleichsversuche V1 bis V6**

Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke V1 bis V6

Die Beispiele 1 und 2 wurden wiederholt, nur daß anstelle der erfindungsgemäßen
15 Polyurethandispersion 1 gemäß Herstellbeispiel 1 bei

- den Vergleichsversuchen V1 und V2 eine handelsübliche Polyurethandispersion (Daotan® VTW 1237 der Firma Vianova);
- 20 - den Vergleichsversuchen V3 und V4 die nicht erfindungsgemäße Polyurethandispersion 3 gemäß Herstellbeispiel 3 und
- den Vergleichsversuchen V5 und V6 die nicht erfindungsgemäße Polyurethandispersion 2 gemäß Herstellbeispiel 2
- 25 verwendet wurden.

Beispiele 3 und 4 sowie Vergleichsversuche V7 bis V12

Die Herstellung erfindungsgemäßer (Beispiele 3 und 4) sowie nicht erfindungsgemäßer (Vergleichsversuche V7 bis V12) Kunststofflackierungen

Für Beispiel 3 wurde der erfindungsgemäße Wasserbasislack 1 des Beispiels 1 und
5 für Beispiel 4 der erfindungsgemäße Wasserbasislack 2 des Beispiels 1 verwendet.

Für die Vergleichsversuche V7 und V8 wurden die Wasserbasislacke der Vergleichsversuche V1 bzw. V2 verwendet.

10 Für die Vergleichsversuche V9 und V10 wurden die Wasserbasislacke der Vergleichsversuche V3 bzw. V4 verwendet.

Für die Vergleichsversuche V11 und V12 wurden die Wasserbasislacke der Vergleichsversuch V5 bzw. V6 verwendet.

15

Die Oberfläche von Kunststofftafeln aus handelsüblichen Polypropylen (PP), welches im Fahrzeugbau für die Herstellung von Stoßfängern verwendet wird (Daplen® der Firma PCD) wurden mittels einer Propangasflamme beflämmt und mit einer handelsüblichen Zweikomponenten-Hydrogrundierung beschichtet. Die
20 resultierenden Grundierungen hatten nach einer Trocknung von 15 min bei 60 °C eine Trockenschichtdicke von 15 bis 20 µm. Die Wasserbasislacke der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsversuche V1 bis V6 wurden mittels einer Fließbecherpistole auf die Grundierungen appliziert. Nach einer Abluftzeit von 10 min wurde ein handelsüblicher Zweikomponenten-Klarlack appliziert. Die
25 resultierenden Mehrschichtlackierungen wurden während 30 min bei 90 °C eingebrannt.

Alle Mehrschichtlackierungen wurden den folgenden Prüfungen unterworfen:

P1: 668 Stunden Kondensatwasserbelastung nach die DIN 50017; Beurteilung der Oberfläche nach DIN 53209.

P2: wie P1; Beurteilung der Haftung nach DIN 53151.

5

P3: Dampfstrahlprüfung (eine Rundstrahldüse mit 80 bar Wasserdruck und °C Wassertemperatur wurde für 2 min in einem Abstand von 10 cm auf die Prüffläche, in die ein Andreaskreuz geritzt war, gerichtet).

10 Die Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Prüfungsergebnisse.

Tabelle: Prüfungsergebnisse

15	Beispiele und		Prüfungen	
	Vergleichsversuche	P1	P2	P3
	3	m0/g0	Gt 0	keine Abplatzungen
	4	m0/g0	Gt 0	keine Abplatzungen
20	V7	m2/g1	Gt 0	1 mm Abplatzungen
	V8	m1/g2	Gt 1	keine Abplatzungen
25	V9	m3/g3	Gt 5	5 mm Abplatzungen
	V10	m4/g3	Gt 5	keine Abplatzungen
	V11	m2/g2	Gt 2	keine Abplatzungen

30

V12	m3/g2	Gt 3	2 mm Abplatzungen
-----	-------	------	-------------------

Die Prüfungsergebnisse untermauern, daß die erfindungsgemäßen Lackierungen auf
5 der Basis der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bzw. der erfindungsgemäßen
Polyurethandispersionen 1 und 2 den Lackierungen auf der Basis der nicht
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bzw. der nicht erfindungsgemäßen
Polyurethandispersionen überlegen sind.

10

15

Patentansprüche

- 5 1. Polyurethan eines zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von 3.000 bis 50.000 und einer Säurezahl von 10 bis 35, herstellbar, indem man
- (a1) mindestens ein Polyesterpolyol eines zahlenmittleren
10 Molekulargewichts M_n von 1.000 bis 4.000, einer Säurezahl von 0 bis 15, und einer OH-Zahl von 35 bis 150, auf der Basis acyclischer aliphatischer und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren,
- (a2) ein Gemisch aus mindestens einem Diol und einem Triol,
- 15 (a3) mindestens eine Verbindung, welche mindestens zwei mit Isocyanat reaktive funktionelle Gruppen (a31) und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte funktionelle Gruppe (a32) aufweist, und
- (a4) ein Gemisch aus mindestens einem acyclischen aliphatischen und
20 mindestens einem cycloaliphatischen Diisocyanat
- mit den Maßgaben, daß
- (i) in dem Gemisch (a2) die Diole und die Triole im molaren Verhältnis
25 von 2 : 1 bis 13 : 1 vorliegen,
- (ii) das molare Verhältnis der Polyesterpolyole (a1) zu dem Gemisch (a2) bei 4,5 : 1 bis 1 : 1 liegt und

(iii) in dem Gemisch (a4) die acyclischen aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate im molaren Verhältnis von 1 : 0,16 bis 1 : 6 vorliegen;

5 zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymer umgesetzt, wonach man das Präpolymer mit einem multifunktionellen Amin oder Aminoalkohol kettenverlängert und gegebenenfalls neutralisiert.

2. Polyurethandispersion, welche

10

(A) mindestens ein Polyurethan gemäß Anspruch 1

(B) in einem wäßrigen Medium dispergiert enthält.

15 3. Verwendung des Polyurethans gemäß Anspruch 1 oder der Polyurethandispersion gemäß Anspruch 2 in der Kunststofflackierung.

4. Verwendung des Polyurethans gemäß Anspruch 1 oder der Polyurethandispersion gemäß Anspruch 2 in einem wäßrigen Beschichtungsstoff.

20

5. Verwendung des Polyurethans gemäß Anspruch 1 oder der Polyurethandispersion gemäß Anspruch 2 in einem wäßrigen Beschichtungsstoff, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich farb- und/oder effektgebende Pigmente (C) enthält.

25

6. Verwendung des Polyurethans gemäß Anspruch 1 oder der Polyurethandispersion gemäß Anspruch 2 in einem wäßrigen Beschichtungsstoff, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich Lackadditive (D) enthält.

30

7. Verwendung des Polyurethans gemäß Anspruch 1 oder der Polyurethandispersion gemäß Anspruch 2 in einem wäßrigen Beschichtungsstoff für die Kunststofflackierung.
- 5
8. Verwendung des Polyurethans gemäß Anspruch 1 oder der Polyurethandispersion gemäß Anspruch 2 in der Kunststofflackierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststofflackierung durch die Schritte
- 10
- (I) Applikation einer Zweikomponenten-Hydrogrundierung und deren Aushärtung, wodurch eine Grundierung resultiert,
- (II) Applikation eines wäßrigen Beschichtungsstoffs auf der Grundierung,
- 15
- (III) Naß-in-naß-Applikation eines Zweikomponenten-Klarlacks und
- (IV) Aushärten der resultierenden Basislack-/Klarlacksschicht
- erhalten wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/00779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/32 C08G18/66 C08G18/72
C09D175/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 308 914 A (WALLON ALEXANDER ET AL) 3 May 1994 (1994-05-03) column 13, line 21 -column 13, line 57 column 1, line 54 -column 4, line 37 example 1	1,2,4,6
A	US 4 594 385 A (THOMA WILHELM ET AL) 10 June 1986 (1986-06-10) column 1, line 8 -column 2, line 45 example 1	1-7
A	US 5 349 041 A (BLUM HARALD ET AL) 20 September 1994 (1994-09-20) examples 1,4	1,2,4,6
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2000

Date of mailing of the international search report

14/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 00/00779

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 521 928 B (BASF LACKE & FARBEN) 31 August 1994 (1994-08-31) cited in the application page 2, line 3 - line 49 page 8, line 24 -page 9, line 3 claim 1</p>	1-4,7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5308914 A	03-05-1994	DE 4137660 A	19-05-1993
		AU 653649 B	06-10-1994
		AU 2834992 A	20-05-1993
		CA 2081729 A	16-05-1993
		DE 59208171 D	17-04-1997
		EP 0542073 A	19-05-1993
		ES 2097852 T	16-04-1997
		JP 5230364 A	07-09-1993
US 4594385 A	10-06-1986	DE 3134161 A	11-08-1983
		CA 1241142 A	23-08-1988
		DE 3274648 D	22-01-1987
		EP 0073392 A	09-03-1983
		ES 515315 D	16-12-1983
		ES 8401511 A	01-03-1984
		HU 196231 B	28-10-1988
		US 4652466 A	24-03-1987
US 5349041 A	20-09-1994	DE 4216536 A	25-11-1993
		AT 164861 T	15-04-1998
		CA 2096287 A	20-11-1993
		DE 59308370 D	14-05-1998
		EP 0578940 A	19-01-1994
		ES 2114965 T	16-06-1998
		JP 6032883 A	08-02-1994
		MX 9302555 A	29-07-1994
EP 0521928 B	13-01-1993	DE 4010176 A	02-10-1991
		AT 110749 T	15-09-1994
		BR 9106292 A	13-04-1993
		DE 59102754 D	06-10-1994
		DK 521928 T	09-01-1995
		WO 9115528 A	17-10-1991
		EP 0521928 A	13-01-1993
		ES 2064096 T	16-01-1995
		JP 7033490 B	12-04-1995
		JP 5501124 T	04-03-1993
		US 5334420 A	02-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00779

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/32 C08G18/66 C08G18/72
C09D175/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 308 914 A (WALLON ALEXANDER ET AL) 3. Mai 1994 (1994-05-03) Spalte 13, Zeile 21 - Spalte 13, Zeile 57 Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 4, Zeile 37 Beispiel 1	1,2,4,6
A	US 4 594 385 A (THOMA WILHELM ET AL) 10. Juni 1986 (1986-06-10) Spalte 1, Zeile 8 - Spalte 2, Zeile 45 Beispiel 1	1-7
A	US 5 349 041 A (BLUM HARALD ET AL) 20. September 1994 (1994-09-20) Beispiele 1,4	1,2,4,6
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00779

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 521 928 B (BASF LACKE & FARBEN) 31. August 1994 (1994-08-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 3 - Zeile 49 Seite 8, Zeile 24 -Seite 9, Zeile 3 Anspruch 1</p>	1-4,7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/00779

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5308914 A	03-05-1994	DE 4137660 A	19-05-1993
		AU 653649 B	06-10-1994
		AU 2834992 A	20-05-1993
		CA 2081729 A	16-05-1993
		DE 59208171 D	17-04-1997
		EP 0542073 A	19-05-1993
		ES 2097852 T	16-04-1997
		JP 5230364 A	07-09-1993
US 4594385 A	10-06-1986	DE 3134161 A	11-08-1983
		CA 1241142 A	23-08-1988
		DE 3274648 D	22-01-1987
		EP 0073392 A	09-03-1983
		ES 515315 D	16-12-1983
		ES 8401511 A	01-03-1984
		HU 196231 B	28-10-1988
		US 4652466 A	24-03-1987
US 5349041 A	20-09-1994	DE 4216536 A	25-11-1993
		AT 164861 T	15-04-1998
		CA 2096287 A	20-11-1993
		DE 59308370 D	14-05-1998
		EP 0578940 A	19-01-1994
		ES 2114965 T	16-06-1998
		JP 6032883 A	08-02-1994
		MX 9302555 A	29-07-1994
EP 0521928 B	13-01-1993	DE 4010176 A	02-10-1991
		AT 110749 T	15-09-1994
		BR 9106292 A	13-04-1993
		DE 59102754 D	06-10-1994
		DK 521928 T	09-01-1995
		WO 9115528 A	17-10-1991
		EP 0521928 A	13-01-1993
		ES 2064096 T	16-01-1995
		JP 7033490 B	12-04-1995
		JP 5501124 T	04-03-1993
		US 5334420 A	02-08-1994

